アリール化剤としてのジアリールヨードニウム塩

山 田 頼 信*

Diaryliodonium Salts Acting as Arylating Reagent.

Yorinobu YAMADA*

I. はじめに

フェニルジアゾニウム塩 (PhN_2^+X^-) はフェニルカチオンあるいはフェニルラジカルの発生源としてよく知られている。その系に適当な試薬を共存させると、フェニル化が起こる。未だあまり注目を浴びていないが、同様なフェニル化剤として、ジフェニルヨードニウム塩 ($\text{Ph}_2\text{J}^+\text{X}^-$) がある。これは、polyvalent iodine の一種で、J が3価になっているオニウム塩型の有機ハロゲン化合物である。そのフェニル化の機構はジアゾニウム塩とほとんど同じで次のようになる。

式[1]においては N_2 が発生するが式[2]の場合には $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}$ が副生成物として出てくる。ここでは「新しい試薬」としてではなくむしろ「珍しい試薬」といった立場でジフェニルヨードニウム塩を紹介する。

II. 合成法

ジアリールヨードニウム塩の合成法としては、数多くあるけれど、ここでは比較的容易で、しかも日常的に入手しやすい試薬を用いる合成法を記す¹⁾。

* 東京工業大学資源化学研究所 ()

* Research Laboratory of Resources Utilization, Tokyo Institute of Technology ()

式[3]では対称な、式[4]では非対称なヨードニウム塩が合成される。式[3]によるジフェニルヨードニウム塩の合成は、ヨード酸カリ 107gr. (0.5 mol), ベンゼン 90 ml (1.0 mol) そして、無水酢酸 200 ml の混合物に無水酢酸 100 ml と濃硫酸 225 ml の混合溶液を 10°C 以下で、滴下する。約5時間かくはんして室温で一晩放置する。その混合物を 400 gr. の水に注ぎ、100 ml のエーテルで未反応有機物を抽出し、水層を活性炭で処理する。ジフェニルヨードニウムの酸性硫酸塩の水溶液として得られる。この溶液に塩化アンモニウムの飽和水溶液を注入すると、81.1 gr (0.259mol, 52%) の塩化ジフェニルヨードニウムが析出してくる。メタノールから、再結晶が可能で融点は、228~229°C である。活性炭を通した水溶液に NaBr aq., NaJ aq. を注入するとジフェニルヨードニウムの臭化物、沃化物をそれぞれ得る。置換基の入ったヨードニウム塩も同様に、合成可能である。式[4]による合成例を示すと、ヨードソベンゼン 25 gr.

表 1 ジアリールヨードニウム塩の融点と収率

ジアリールヨードニウム塩	mp (°C)	収率(%)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^+ \text{Cl}^-$	228~229	52
" Br^-	208~209	64
$(p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+ \text{J}^-$	172~174	91
" Br^-	205~207	67
$(p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+ \text{J}^-$	179~182	11
$(p\text{-CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+ \text{J}^-$	173	47.7
$o\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}^+ \text{Br}^-$	143	75
$m\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{J}^+ \text{Br}^-$	172~175	96
$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{J}^+ \text{Br}^-$	185	70
" J^-	162.5~163.5	—
" Cl^-	191	—
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{J}^+ \text{Br}^-$	176~177	58

(0.112 mol), トルエン 15 ml, 無水酢酸 47.5 ml そして, 酢酸 475 ml の混合溶液に濃硫酸 15 ml を 10°C 以下で滴下し, 約 5 時間かくはんし 500 gr. の水に, その反応液を注ぐ。後処理は前記と同様に行なう。NaBr aq. で処理すると, 臭化 *p*-メチルジフェニルヨードニウム 24.6 gr. (0.0666 mol, 58%) を得る。この場合ヨードソベンゼンの代りに, ジアセテート化ヨードベンゼンもよく用いられることを, 併記しておく。これらの方法で, 合成したヨードニウム塩を 表 1 に示す¹⁾。

これら, ヨードニウム塩は水, メタノール, DMF, DMSO などの極性溶媒に可溶で, エーテル, ベンゼンなどの非極性溶媒には, 不溶である。

III. 各種化合物のアリール化

1. 活性メチル, メチレン および メチンのアリール化 ジエチルマロネートのアリール化において, 置換基がある場合とない場合ではモノアリール化物とジアリール化物の生成収率が異なる²⁾。

溶媒としては, *t*-ブタノールが最良で, メタノール, エタノール, イソプロパノールでは, フェニル化が, 抑制される。反応温度によってアリール化の位置の異なる反応例としてジメドン (1) の例を示す³⁾。

t-ブタノールの還流温度にては, (2), (3) が生成するが, 室温のような条件では, さらに (4) も生成する。

次に, 活性メチンのフェニル化の例をあげると,

t-ブタノールが溶媒として多く用いられているが, アミルアルコールを用いた方が, 収率のよい例としてイソプロピルフェノンのフェニル化がある。

これらカルバニオンとジフェニルヨードニウム塩の反応機構に関しての研究も行なわれている^{2), 6)}。

以上はモノカルバニオンのフェニル化であるが, β -ジケトンのジカルバニオンのフェニル化を示すと⁷⁾,

表 2

Disodio β -diketone	Products	Yield (%)	B.P. °C (mm·Hg)
2, 4-Pentanedione	1-Phenyl-2, 4-pentanedione	92	139~142(13)
1-Phenyl-1, 3-butanedione	1, 4-diphenyl-1, 3-butanedione	61	165~170(0.7)
2, 4-Heptanedione	1-Phenyl-2, 4-heptanedione	98	145~148(7)
2, 4-Nonanedione	1-Phenyl-2, 4-nonanedione	78	170~175(0.7)
2, 4-Tridecanedione	1-Phenyl-2, 4-tridecanedione	53	121~124(0.6)

ドライアイスアセトン浴で, 液安中で反応して, 末端のメチル基のみが, フェニル化されている γ -誘導体を得ている。表 2 に他の β -ジケトンのフェニル化の例を示す。

2. $\text{RO}^\ominus$ のアリール化 メトキシアニオンのフェニル化の例を示すと⁸⁾,

フェニル核に, ニトロ基のある方が, よい収率を示している。一般に電子吸引性基の導入されている方が反応性がよく, これは Aromatic carbon 上での $\text{S}_\text{N}2$ 反応

であることを示唆している。次にフェノキシアニオンのフェニル化の場合には、明らかに $C_6H_5O^\ominus$ と $CH_3O^\ominus$ の競争反応になっているようである。

Kinetic data も若干ある。

Dioxane-H₂O を溶媒として用いた場合には、ヨードニウムイオンとフェノキシアニオンについてそれぞれ一次の、二次反応であるが、Dioxane の量が多くなると次数の減少がみられる。これは Dioxane が非極性溶媒であるため、各イオンへの溶媒和は小さく ion-pair として溶媒和されるためであろうと考えられる。次に Counter anion と溶媒の影響をみた例があるので表 3 に示す。

表 3 ジフェニルエーテルの収率 (%)

Counter ion $X^\ominus$	H ₂ O at 100°C	MeOH at 65°C	<i>t</i> -BuOH at 115°C	(MeOCH ₂ CH ₂) ₂ O at 80°C
Br	72	53	—	66
Cl	66	41	—	—
ClO ₄	65	57	56	—

Counter anion による影響はあまり顕著でないが、Br[⊖] を用いたとき、比較的収率よくジフェニルエーテルが生成した、溶媒として水を用いたときが、もっともよいことがわかる。非対称なヨードニウム塩を用いるアリール化の例を示す¹¹⁾、

この場合 *p*-メトキシフェニルエーテルは、生成しない。これはメトキシ基の *p*-位の電荷密度が高くなりそれとは逆に、ニトロ基の *p*-位の Aromatic carbon 上の電荷密度は小さくなって、求核剤の攻撃をまします、うけ易くなるためであろうと考えられる。次に、ビフェニルヨードニウムの硫酸塩とアセトキシ基および、メトキシ基の反応を比較した例を示す¹²⁾。

メトキシ基の反応しない理由は明確でないが、求核性 (sp^3 -carbon に対する) の弱いアセトキシ基のビフェニル化が起こっているのは興味深い。

3. その他各種イオンのアリール化 まず塩素イオンのフェニル化について、とりあげてみる。

DMF あるいは、Diethyleneglycol を溶媒として用いた場合には、ion pair についての一次反応で、前者の場合の方が反応速度は大である。水を溶媒として用いた場合には、ヨードニウムイオンと Counter anion についてのそれぞれ、一次の、二次反応で、反応速度は前二者に比べて非常に小さい。これは水のような誘電率の大きい protic polar solvent 中では K が小さくなってくるために、反応速度も小さくなるものと考えられる。DMF の場合には、反応速度がもっとも大きいのは、その dipolar aprotic 性のため、求核剤の反応性が向上するためであろう。

亜硝酸イオン ($NO_2^\ominus$) との反応においては、ニトロベンゼンが生成する⁸⁾。

o-ニトロ基が、導入された場合、収率よく *o*-ジニトロベンゼンが生成することは、合成的にも意味がある。一寸珍しいものとして、タングステン・フエロセン・CO 錯体のフェニル化がある。

タングステンの代りに、モリブデンを用いた錯体の場

合には、フェニル化されたものは、不安定で中間体としてのみ存在し、次の反応が起こる。

4. アミンのアリール化

アニリンのアリール化について記すと

この場合、電子吸引基をもつフェニル核によるアリール化だけがおこる。これは明らかに *o*-位にあるニトロ基のためであるが、*m*-位にニトロ基がある場合には次のようになる。

m-位のニトロ基による置換基効果が弱いために、ジフェニルアミンの生成も起きている。置換基の入っていない $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^+\text{Br}^-$ を用いてアニリンのフェニル化を行った場合には、18% の収率でジフェニルアミンが得られる。

p-トシルアミドとの反応の場合に、塩基性の弱いアミノ基へ反応がおこりジフェニル化物が、かなりの収率で得られるのも興味深い⁸⁾。

5. リン化合物のフェニル化 トリフェニルホスフィンから第4級ホスホニウム塩を合成するのに $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$ が用いられる。 Ph_3P 1 モルと $\text{Ph}_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$ 1 モルをアセトン中、水銀灯照射下で6時間反応すると $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{BF}_4^-$ (mp 345°C) が収率 85% で得られる。他に置換フェニルヨードニウム塩を用いて得られる mixed quaternary phosphonium salt の mp と収率は表4のようになる¹⁶⁾。

表4 トリフェニルホスフィンのアリール化

ヨードニウム塩	ホスホニウム塩	mp (°C)	収率 (%)
$(p\text{-MeOC}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$	$p\text{-MeOC}_6\text{H}_4\text{Ph}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$	196	49
$(p\text{-ClC}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$	$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{Ph}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$	198~9	61
$(m\text{-O}_2\text{N-C}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$	$m\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Ph}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$	194	47
$(m\text{-EtO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4)_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$	$m\text{-EtO}_2\text{C-C}_6\text{H}_4\text{Ph}_3\text{P}^+\text{BF}_4^-$	191	47*

* この場合のみ溶媒はメタノールで、他の場合にはアセトン

Ph_3P と $\text{Ph}_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$ をイソプロパノール中で、reflux した場合には $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{BF}_4^-$ が 90% の収率で生成するのであるが室温で散光を照射した場合には収率が 50% であった。ヒドロキノンを入ると trace 程度しかホスホニウム塩が生成しない。また同じような条件下、暗所で reflux すると収率が 51% であり、ヒドロキノンを入ると、5% に下がる。これらのことからこの場合のフェニル化は、ラジカル機構ですすむものと考えられる¹⁷⁾。

一方、 Ph_3P ($\lambda_{\text{max}}=255\text{m}\mu$) と $\text{Ph}_2\text{J}^+\text{BF}_4^-$ ($\lambda_{\text{max}}=225\text{m}\mu$) を混合すると新しく $336\text{m}\mu$ に吸収があらわれる。これは $[\text{Ph}_2\text{J}\cdot\text{PPh}_3]^+\text{BF}_4^-$ によるためのものであり、これらのことからフェニル化の機構として、次のようなものが考えられている¹⁸⁾。

溶媒にはアセトンの場合が収率がもっともよい。アルコールを溶媒に用いた場合には、副生成物として、ベンゼン、アルデヒドなどが、生成することからもラジカル機構の正しさが立証されるであろう。

6. 水銀のフェニル化 ヨードニウム塩の電解反応によって、無機水銀からジアリール水銀が生成する¹⁹⁾。

置換基と収率の関係を表5に示す。

表5 水銀のアリール化

R	mp (°C)	収率 (%)
H	124~125	51
CH ₃	240~242	41
OCH ₃	201~202	58

溶媒の影響を検討した反応例もある。表6に示すが、メタノールが溶媒としては最適であることがわかる²⁰⁾。

表6 (C₆H₅)₂Hg の生成収率 (%) と溶媒の影響

溶 媒	C ₆ H ₅ HgC ₆ H ₅	未反応ヨードニウム塩
メタノール	53	0
水	27	0
アセトン	trace	75
ジオキサン	0	97
ベンゼン	0	94

メタノールを溶媒として用い、金属触媒の影響を検討した結果は次表のようになる²¹⁾。

表7 Ar₂Hg 生成収率 (%) と金属触媒の影響

アリール基	金属	反応時間 (hr)	収率 (%)	mp (°C)
Ph	Fe	30	53	122
Ph	Cu	1	14	121
m-NO ₂ -C ₆ H ₄ -	Cu	1	0	—
p-ClC ₆ H ₄ -	Fe	22	26	141~3
p-CH ₃ C ₆ H ₄ -	Fe	25	66	235
p-CH ₃ OC ₆ H ₄ -	Fe	50	43	191

触媒としては、Fe が Cu よりすぐれていることがわかりました。ヨードニウム塩のフェニル核に電子供給性の置換基が導入された方が収率のよいことがわかる。ヨードニウム塩だけでは、水銀によって分解しないことがわかっていて、触媒の作用機構については、次のように、考えられている。

最後に水銀のモノフェニル化について Counter anion の影響を調べた例を示す。

フェニルハロゲン化水銀の収率は Counter anion が、Cl[⊖], Br[⊖], J[⊖] のときにそれぞれ 70, 48, 43% となる。

IV. アリール化

以上アリール化剤(あるいはアリール基提供試薬)とし

てヨードニウム塩の有用性を述べた。本試薬の特徴は求核試薬のアリール化であり、電子吸引基をもつフェニル基を提供するのに優れている。またジアゾニウム塩にくらべはるかに安定でありとりあつかいが容易な点が利点である。合成化学的にみたアリール化には古くから他に、Gomberg 反応、ペルオキシ化合物の分解によるアリールラジカル発生法があるが、ピアリールの収率は一般に、50% 以下にとどまる。芳香族のヨウ化物は光アリールラジカル発生法として、より優れている²²⁾。最近発展した ArTi (OCOCF₃)₂ の光分解(ラジカル機構)は、各種置換ベンゼンでピアリールの収率が 80~100%

に達し²³⁾、またヨードニウム塩と同様に、各種求核剤と反応し、アリール化を行ない ArJ, ArCN, ArOH などの合成に有用である。(昭和45年12月25日受理)

文 献

- 1) F.M. Beringer, M. Drexler, E.M. Grinaler, C. C. Lumpkin, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2705 (1953)
- 2) F.M. Beringer, P.S. Forgione, *Tetrahedron* **19** 739 (1963)
- 3) F.M. Beringer, P.S. Forgione, M.D. Yudis, *ibid.* **8** 49 (1960)
- 4) F.M. Beringer, P.S. Forgione, *J. Org. Chem.* **28** 714 (1963)
- 5) F.M. Beringer, W.J. Daniel, A. Suzanne, *ibid.* **31** 4315 (1966)
- 6) F.M. Beringer, S.A. Galton, S.J. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **84** 2819 (1962)
- 7) K.G. Hamtton, T.M. Harrisand C.R. Hauser, *J. Org. Chem.* **29** 3511 (1964)
- 8) F.M. Beringer, A. Brierley et al., *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2708 (1953)
- 9) F.M. Beriner, E.M. Grinder, *ibid.* **77** 3203 (1955)
- 10) J.R. Crowder E.E. Glover et al., *J. Chem. Soc.* **1963** 4578
- 11) M.C. Caserio, D.L. Glusker, J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **81** 336 (1959)
- 12) R.C. Fuson, R.L. Albright, *ibid.* **81** 487 (1959)
- 13) F.M. Beringer et al., *J. Phys. Chem.* **60** 141 (1956)
- 14) A.N. Nesmeyanov et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **171** 637 (1966); *C.A.* **66** 54809b (1967)
- 15) O.A. Ptitsyna et al., *Zh. Org. Khim.* **5** 974 (1969); *C.A.* **71** 702111j (1969)
- 16) O.A. Ptitsyna et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **143** 383 (1965); *C.A.* **63** 11611 c
- 17) O.A. Ptitsyna et al., *ibid.* **168** 595 (1966); *C.A.* **65** 8712b (1966)
- 18) O.A. Ptitsyna et al., *ibid.* **165** 838 (1965); *C.A.* **64** 5129a (1966)

- 19) J.A. Azoo, F.G. Coll, J. Grimshau, *J. Chem. Soc. (c)*, **1969** 2521
- 20) O.A. Ptitsyna et al., *Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim.* **21** 105 (1966); *C.A.* **65** 13755 (1966)
- 21) O.A. Ptitsyna et al., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **177** 862 (1967); *C.A.* **68** 691025 (1968)
- 22) たとえば W. Wolf, N. Kharash, *J. Org. Chem.* **30** 2493 (1965)
- 23) E.C. Taylor, F. Kienzle, *J. Am. Chem. Soc.* **92** 6088 (1970)
- 24) E.C. Taylor, A. Mckillop, *Accounts of Chem. Res.* **3** 338 (1970)

第1回フッ素化学こん談会

わが国における有機フッ素化学の分野は、研究、開発の面で欧米にくらべてたちおくれの感が深い、この方面の発展にいささかでも寄与できることを念願して、学界ならびに業界におけるこの分野に関心をもつたがたにお集まりいただき、おたがいのコミュニケーションをよくするために、こん談会的な集会をもつことをかねてから一部の人々の間で計画していた。ようやくその第1回の会合を実現するのはこびとなり、昨年11月18日(水)学士会分館(東大赤門わき)において「フッ素化学こん談会」という形で開くことができたのである。このこん談会は本協会のハロゲン部門の1つの事業として計画し、非公開形式をとったが、フッ素に関心をもつ人々が一堂に会し親しくこん談する機会をもつことができ、おおむね所期の目的を達することができたと信じ、お世話した者として喜んでいられるしだいである。ただ会場のつごうで4時でうちきらざるをえなかったのは残念で、もう少し時間的にゆっくりしたいと思った。会は2つの興味ある講演をはさんで、つぎの次第によっておこなわれた。

会次第: 世話人あいさつ(1:00)、出席者自己紹介(1:10)、講演(1) 村松広重(名工試) 米国フロリダ大学でのフッ素化学研究(1:30)、休けい(2:30)、講演(2) 岩下昭比古(三井フロロケミカル) 最近のフッ素樹脂の用途面の動向(2:45)、こん談(3:45)、解散(4:00) 村松氏の講演はフロリダ大学の Tarrant 教授のもとで1年間滞在して行なわれた研究生活をふり返り、主としてその教室でおこなわれたフッ素化学の研究について、たとえばトリアジン環の3つの炭素に $R(CF_2CFBr)_n-$ CF_2- 基をもつ化合物の合成について紹介された。

岩下氏はフッ素樹脂の最近の用途開発状況について、おもに TFE および FEP 樹脂について話された。たとえば建築への応用(ベアリングパッド)、自動変速機への応用(シールズ)あるいは電子計算機への応用(ワイヤー)が興味のある最近のフッ素樹脂の用途である。

今回の第1回こん談会に出席された方々は下記の通りである(順不同)。

犬飼鑑(名工試)、長瀬俊治(同)、村松広重(同)、安藤貞一(京大工)、小林義郎(東葉大)、岡崎進(茨城大)、岩崎又衛(日本原子力研究所)、米谷穰(ダイキン工業)、林茂樹(三井フロロケミカル)、岩下昭比古(同)、小倉正恒(同)、浮橋寛(旭硝子)、山辺正顕(同)、勝山良樹(同)、福永慶久(電気化学工業)、徳力重雄(呉羽化学工業)、篠田清徳(同)、岩理一(日本オイルシール工業)、井上義雄(同)、塩野正春(関東電化工業)、早田寿文(同)、小南次夫(クラレ)、川村雅男(橋本化成工業)、竹内正俊(住友化学工業)、大屋憲一(三菱化成工業)、松浦保(三井石油化学工業)、中西淳(昭和電工)、中島功(信越化学工業)、小野寺信雄(保土谷化学工業)、我妻光(同)、村上毅臣(川崎化成工業)、鶴岡正夫(田辺製薬)、世話人石川延男(東工大工)。

なお第2回のフッ素化学こん談会は犬飼氏のご尽力により名工試において、きたる4、5月頃行なわれる予定であり、ご出席希望の方は当協会内「ハロゲン部会」あてにえんりょなくお申してください。(石川延男記)